



TITLE:

化学反応におけるSCF分子軌道の不安定性(化学反応(2), <特集>境界領域)

AUTHOR(S):

福留, 秀雄

---

CITATION:

福留, 秀雄. 化学反応におけるSCF分子軌道の不安定性(化学反応(2), <特集>境界領域). 物性研究 1971, 16(3): 276-298

ISSUE DATE:

1971-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88294>

RIGHT:

# 化学反応における S C F 分子軌道の不安定性

京大理物理 福 留 秀 雄

## § 1. 序

化学反応の電子的機構に関して、単純あるいは拡張 Hückel 分子軌道法 (HMO) による理論は大きな成功を収めた。<sup>1) 2)</sup> しかし、これらの理論において用いられている HMO 法は電子間のクーロン反撥力や交換相互作用を全く無視した極めて簡単化された近似法である。このことは理論の簡明さ容易さという点でこれらの理論の強みをなしているが、又この強み自体がこれらの理論の基本的な欠陥ともなっている。電子間の相互作用を取入れ、より理論的基礎の明確な化学反応の電子論を作る最も自然な道は S C F MO 法に基づく理論を構成することであろう。

ところで、この論文の目的は S C F MO 法をあれこれの化学反応に適用したらどういった数値的な結果が得られた、といったことを述べるのではなく、これ迄化学反応との関連において殆んど注目されることのなかった電子の不安定の問題を取り上げることにある。

化学反応の過程における核配置の変化に伴って電子の状態は大きな変化を受ける。この変化は従来の理論的取扱いにおいて単なる量的変化として記述されて来た。しかしこの変化には何らかの質的な *merkmal* がないのであろうか？われわれはこの論文で S C F MO 理論の立場から見ると、化学反応に伴って電子状態に“相変化”とも呼ぶべき質的な変化が生ずる場合があることをいくつかの例—水素分子の解離、エチレンの内部回転、水素分子の交換反応、2分子エチレンの付加反応等—について示す。

核配置の変化による電子の“相変化”の概念は新しいものでなく、すでに 1940 年末に Mott <sup>3)</sup> と Slater <sup>4)</sup> によって提唱されていた。Slater は水素分子について、核間距離の大きな所では通常の対称性を満す分子軌道よりも低いエネルギーを与える解が S C F 理論に存在することを示した。この解においては異なるスピン状態の電子 2 つが同一の軌道に入るのではなく、1 つの

電子が1つの水素核に偏した軌道に入り、他の電子はもう一つの核に偏した軌道に入る。彼はこのような解が反強磁性の生ずる機構にとって本質的な重要性を持つことを指摘した。このSlaterの仕事の少し前に、Mottは等間隔で一列に並んだ水素原子の系において、核間距離の小さい時には電子はすべての核に非局在化し、この系は電導体になるが核間距離が大きな時には各水素核が1つの転子を結合した状態の方がエネルギーが低くなり系は不導体になること、したがってある核間距離で導体-不導体の相転移が生ずるはずであることを指摘した。

Mott-Slaterの電子の“相変化”の概念は化学反応の電子的機構において重要な意義を持つように思われる。この“相変化”が起る場合には通常のSCF-MO基底状態は不安定になり、真の基底状態に対する近似として物理的に不適当になる。その代りに新しい安定な状態が出現するが、この状態の特徴はスピンおよび系の空間対称性をこわしているところにある。スピン状態のちがう電子は空間的に不均一であり特定の核への局在化の傾向を示す。こうした状態は固体物理においてスピン密度波(SDW)として知られているが、化学反応系におけるSDW状態の出現はその反応のラジカル性を現わすものと解釈出来る。こうした分子軌道の不安定性の出現やそれに伴う“相変化”の現象は電子間の相互作用によるSCF方程式の非線型性に依っており、HMO近似のような線型理論では全く記述することの出来ないものである。そして又、この不安定性の出現により、SCF-MO理論を化学反応系に適用しようとするならば、通常の制限SCF理論では不十分であり、不可避的に非制限SCF理論を用いることが必要となるのである。

## § 2. SCF基底状態の不安定条件

SCF基底状態が軌道函数の揺動に対して不安定になる条件はこれ迄に多くの人によって議論されているが、<sup>5)</sup> ここでは以下の議論に必要なことを簡単に述べておく、

今系の充満軌道を $\varphi_\alpha$ 、 $\varphi_\beta$ 等で空軌道を $\varphi_\mu$ 、 $\varphi_\nu$ 等で表わすことにする。SCF状態のエネルギーは

$$E_H = \sum_{\alpha} \langle \alpha | K | \alpha \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \{ \langle \alpha\alpha | \beta\beta \rangle - \langle \alpha\beta | \beta\alpha \rangle \} \quad (2.1)$$

で与えられる。ここに

$$\begin{aligned} \langle \alpha | K | \beta \rangle &= \int \varphi_{\alpha}^* (1) K(1) \varphi_{\beta} (1) d(1) \\ \langle \alpha\beta | r^{-1} | \gamma\delta \rangle &= \iint \varphi_{\alpha}^* (1) \varphi_{\beta} (1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_{\gamma}^* (2) \varphi_{\delta} (2) d(1) d(2) \end{aligned}$$

でKは1電子ハミルトンニアンである。軌道関数 $\varphi_{\alpha}$ に空軌道 $\varphi_{\mu}$ を混ぜる微少揺動

$$\varphi_{\alpha} \rightarrow \varphi_{\alpha} + \sum_{\mu} \varphi_{\mu} f_{\mu\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\mu\beta} \varphi_{\beta} f_{\mu\beta}^* f_{\mu\alpha} \quad (2.2)$$

が加わったとする。ここで揺動(2.2)は微少パラメータ $f_{\mu\alpha}$ の2次迄ユニタリーになるように取ってある。揺動(2.2)に対し $E_H$ の変分を求めると $f_{\mu\alpha}$ に一次の項はSCF方程式から消え、2次の項のみになる。

$$\delta^2 E_H = \frac{1}{2} \sum_{\mu\alpha} (f_{\mu\alpha}^* \Omega_{\mu\alpha} + \Omega_{\mu\alpha}^* f_{\mu\alpha}) \quad (2.3)$$

ここに

$$\Omega_{\mu\alpha} = \sum_{\nu\beta} \{ (W_{\mu} - W_{\alpha}) \delta_{\mu\nu} \delta_{\alpha\beta} + [\mu\alpha | \beta\nu] \} f_{\nu\beta} + [\mu\alpha | \nu\beta] f_{\nu\beta}^* \quad (2.4)$$

$W_{\alpha}$ ,  $W_M$ は充満および空軌道の軌道エネルギーで

$$[\mu\alpha | \beta\nu] = \langle \mu\alpha | \beta\nu \rangle - \langle \mu\nu | \beta\alpha \rangle$$

さてここで軌道関数は通常のように空間軌道とスピン関数の積で与えられるとしよう

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{\alpha} &= \phi_a \eta_s \\ \varphi_{\mu} &= \phi_m \eta_s \end{aligned} \right\} \quad (2.5)$$

揺動のパラメーターはスピンスカラーとベクトル部に分けられる。

$$f_{\mu\alpha} = f_{mr.as} = \delta_{rs} f_{ma} + \sigma_{rs} \cdot f_{ma} \quad (2.6)$$

同様に

$$Q_{\mu\alpha} = Q_{mr.as} = \delta_{rs} Q_{ma} + \sigma_{rs} \cdot Q_{ma} \quad (2.7)$$

ここに

$$Q_{ma} = \sum_{nb} \left[ \{ (W_m - W_a) \delta_{mn} \delta_{ab} + 2 \langle ma | bn \rangle - \langle mn | ba \rangle \} f_{nb} \right. \\ \left. + \{ 2 \langle ma | nb \rangle - \langle mb | na \rangle \} f_{nb}^* \right],$$

$$Q_{ma} = \sum_{nb} \left[ \{ (W_m - W_a) \delta_{mn} \delta_{ab} - \langle mn | ba \rangle \} f_{nb} - \langle mb | na \rangle f_{nb}^* \right] \quad (2.8)$$

ここで解が時間反転に対して対称になっているとする。すなわち空間軌道  $\phi_f$  に対し

$$\phi_{-f} = \phi_f^* \quad (2.9)$$

も又解であり充満および空軌道の集合が時間反転 (2.9) に対し不変であるとする。

$$\left. \begin{aligned} \{ \phi_{-a} \} &= \{ \phi_a \}, \\ \{ \phi_{-m} \} &= \{ \phi_m \}. \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

等式

$$\langle ma | nb \rangle = \langle ma | -b, -n \rangle \\ \langle ma | nb \rangle^* = \langle am | bn \rangle = \langle -m, -a | -n, -b \rangle$$

を使って

$$Q_{ma}^{\pm} = \sum_{nb} \{ (W_m - W_a) \delta_{mn} \delta_{ab} + 2 \langle ma | bn \rangle - \langle mn | ba \rangle$$

$$\pm (2\langle m a | b n \rangle - \langle m, -b | -a, n \rangle) \} f_{nb}^{\pm},$$

$$Q_{ma}^{\pm} = \sum_{nb} \{ (W_m - W_a) \delta_{mn} \delta_{ab} - \langle m n | b a \rangle \mp \langle m, -b | -a, n \rangle \} f_{nb}^{\pm} \}$$

を得る。ここに

$$Q_{ma}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Q_{ma} \pm Q_{-m^* -a}) \text{ 等.} \quad (2.12)$$

そして  $\delta^2 E_H$  は

$$\delta^2 E_H = \sum_{m a n b} \{ f_{ma}^{+*} \langle m a | X_S | n b \rangle f_{nb}^+ + f_{ma}^{+*} \langle m a | X_T | n b \rangle f_{nb}^+ \\ + f_{ma}^{-*} \langle m a | X_R | n b \rangle f_{nb}^- + f_{ma}^{-*} \langle m a | X_R | n b \rangle f_{nb}^- \}, \quad (2.13)$$

となる。ここに

$$\left. \begin{aligned} \langle m a | X_S | n b \rangle &= (W_m - W_a) \delta_{mn} \delta_{ab} + 4 \langle m a | b n \rangle - \langle m n | b a \rangle - \langle m, -b | -a, n \rangle, \\ \langle m a | X_T | n b \rangle &= (W_m - W_a) \delta_{mn} \delta_{ab} - \langle m n | b a \rangle - \langle m, -b | -a, n \rangle, \\ \langle m a | X_R | n b \rangle &= (W_m - W_a) \delta_{mn} \delta_{ab} - \langle m n | b a \rangle + \langle m, -b | -a, n \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (2.14)$$

(2.13) 式より行列

$$\left. \begin{aligned} X_S &= (\langle m a | X_S | n b \rangle) \\ X_T &= (\langle m a | X_T | n b \rangle) \\ X_R &= (\langle m a | X_R | n b \rangle) \end{aligned} \right\}$$

のいずれかが負の固有値を持つ時系は不安定になる。揺動  $f_{ma}^+$  および  $f_{ma}^{+*}$  はそれぞれ時間反転に対する不変性を保持しながら一重および三重項の励起状態を混ぜる揺動であり  $f_{ma}^-$ ,  $f_{ma}^{-*}$  は時間反転の不変性を破る揺動である。

(2.13) より時間反転対称性を破る不安定性は一重および三重項励起の相手に対して同じ条件の下に起る。SCF状態の不安定性が4つの型に分けられることはPaldusとCizek<sup>6)</sup>によって指摘された。(2.14)式より不安定性はエネルギーギャップ $W_m - W_a$ が小さく, クーロンカ $\langle mn | ba \rangle$ が大きい時起こることがわかるが, 時間反転対称な三重項励起不安定性が, 交換相互作用 $\langle m, -b | -a, n \rangle$ が負に効き, エネルギー移動相互作用 $\langle ma | bn \rangle$ の寄与がないことから, 4つの型の内最も起りやすいであろうと予想される。事実化学反応の過程において, この型の不安定性が多くの場合に生起する。

### § 3. 解離反応および内部回転における不安定性

水素分子の通常のSCF LCAO MO方程式の解は系の対称性を満す軌道関数

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2) \end{aligned} \right\} \quad (3.1)$$

で与えられる。ここに $x_1, x_2$ は直交化された1S原子軌道で,  $\phi_1$ に2つの電子が入る。ところで良く知られているように, 解(3.1)で与えられるSCF基底状態のエネルギーは図1に示すように原子間距離 $R$ が無限大になる極限で2つの水素原子のエネルギー $2W_H$ に収斂せず $1/2 r_{11}$ だけ大きな値に収斂する。ここに

$$r_{11} = \langle x_1 x_1 | x_1 x_1 \rangle$$

は1S原子軌道の1中心クーロン反撥積分である。その上この解から三重項励起状態のエネルギーを求めると, 図1に示してあるように大きな $R$ では三重項励起状態のエネルギーの方が基底状態よりも低くなってしまふ。この良く知られた困難は実は(3.1)で与えられるSCF基底状態が $R$ の大きな所で不安定になることを意味する。

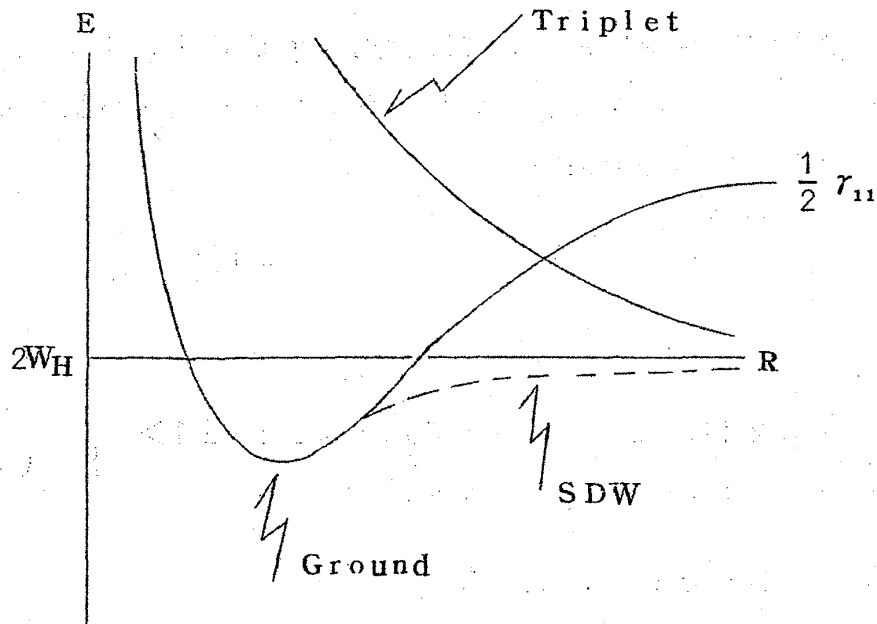


図 1

SCF 基底状態は大ざっぱに云って、空軌道と充満軌道のエネルギー差が励起によって生ずる電子-空孔対のクーロン引力エネルギーより小さい時不安定になる。このような場合下の軌道に電子をぎっしりつめるよりも一部の電子を励起した方がエネルギーが低くなり、基底配置は電子の励起に対して不安定になる。ところで水素分子が解離して行く場合、軌道  $\phi_2$  と  $\phi_1$  のエネルギー差は  $R$  の増大と共に減少し  $R = \infty$  の極限で 0 になってしまう (図 2 a)。しかし解 (2.1) においては  $\phi_2$  にある励起電子と  $\phi_1$  にある空孔は  $1/2$  の確率で同じ核に存在しており、このことから  $R = \infty$  においても電子-空孔対間のクーロン引力エネルギーは有限値  $-r_{11}/2$  を持っている。従ってある核間距離において軌道エネルギー差よりクーロン引力エネルギーが大きくなる。この距離は図 1 において基底状態と三重項励起状態が交わる点で与えられる。

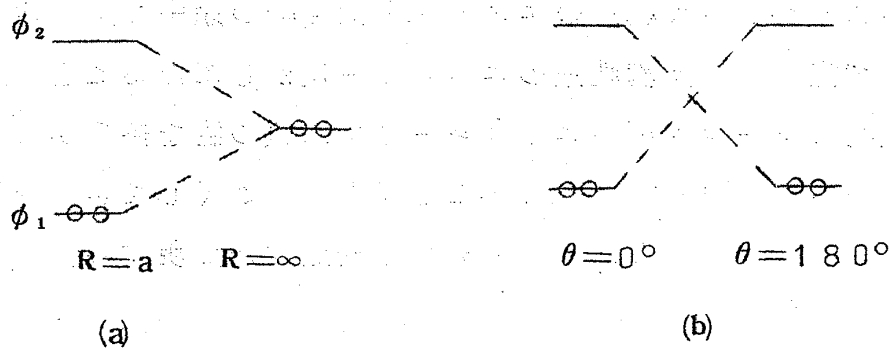


図 2



厳密な三重項不安定性条件においては行列  $X_T$  が (2.14) 式のように交換相互作用の寄与を含むのでより短い  $R$  において不安定性が生ずる。今の場合行列  $X_T$  は 1 行 1 列で不安定条件は

$$X_T = W_2 - W_1 - \langle 22 | 11 \rangle - \langle 21 | 21 \rangle \leq 0 \quad (3.2)$$

となる。ここで

$$\left. \begin{aligned} W_2 &= \langle 2 | K | 2 \rangle + \langle 22 | 11 \rangle - \langle 21 | 21 \rangle \\ W_1 &= \langle 1 | K | 1 \rangle + \langle 11 | 11 \rangle \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

と (3.1) をつかうと (3.2) は

$$\begin{aligned} X_T &= -2 \langle \chi_1 | K | \chi_2 \rangle - 2 \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_1 \chi_1 \rangle - 2 \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_1 \chi_2 \rangle \\ &\quad - \langle \chi_1 \chi_1 | \chi_1 \chi_1 \rangle + \langle \chi_1 \chi_1 | \chi_2 \chi_2 \rangle \leq 0 \quad (3.4) \end{aligned}$$

となる。 $R = \infty$  では (3.4) より

$$X_T = -\langle \chi_1 \chi_1 | \chi_1 \chi_1 \rangle = -r_{11} < 0$$

であり不安定条件は満足されている。不安定条件 (3.4) は約 2 Bohr radius 以上の  $R$  において成立する。かくして大きな  $R$  では通常の対称性を満す解 (3.1) は不安定となる。

次にエチレン分子の内部回転について考えよう。簡単のために  $\sigma$  電子を無視した近似で考える。図 3 に示すように内部回転によって  $\pi$  原子軌道の相対的な符号関係は逆転する。したがって図 2 b に示すように回転によって結合軌道と反結合軌道が入れかわり両軌道のエネルギーは回転の途中で交わる。このことは回転の途中で空軌道と充満軌道のエネルギー差が 0 になることを意味し、一方電子-空孔間のクーロン引力エネルギーは恒に負の値を持つから三重項不安定性の条件が満されなければならないことになる。かくしてエチレンの内部回転においてもその途中のある角度において不安定性が出現する。

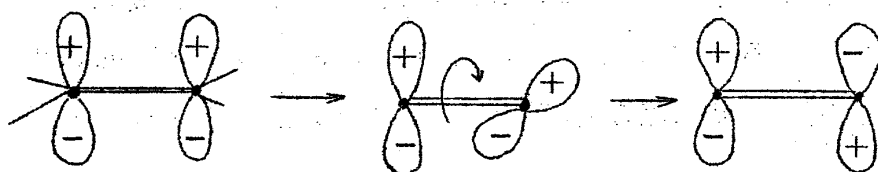


図 3

#### § 4. 交換反応および付加反応における不安定性

図 4 に示すような 2 つの水素分子の交換反応について考えよう。通常の対称性を満す SCF LCAO MO 方程式の解は

$$\left. \begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4), & ++ \\ \phi_2 &= \frac{1}{2}(\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4), & +- \\ \phi_3 &= \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4), & -+ \\ \phi_4 &= \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4), & -- \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

で与えられる。この系に図 4 に示してある 2 つの対称面 i と ii とを持つがこの面に関する軌道の対称性が (4.1) 式の右に書いてある。これらの軌道のエネルギーの順序は図 4 a の核配置では  $W_4 > W_3 > W_2 > W_1$  であるが、図 4 c の核配置では  $W_4 > W_2 > W_3 > W_1$  である。

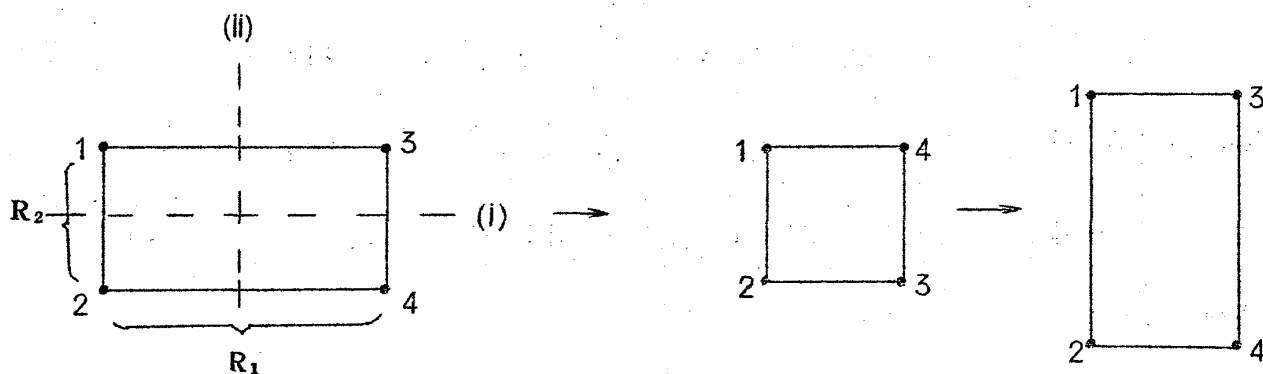


図 4

したがって図 5 a に示すようにこの系の最高充滿軌道と最低空軌道とは反応の途中において交わる。このことから前のエチレンの内部回転の場合と同様にこの系でも反応の途中で三重項不安定性が生ずるはずであることがわかる。

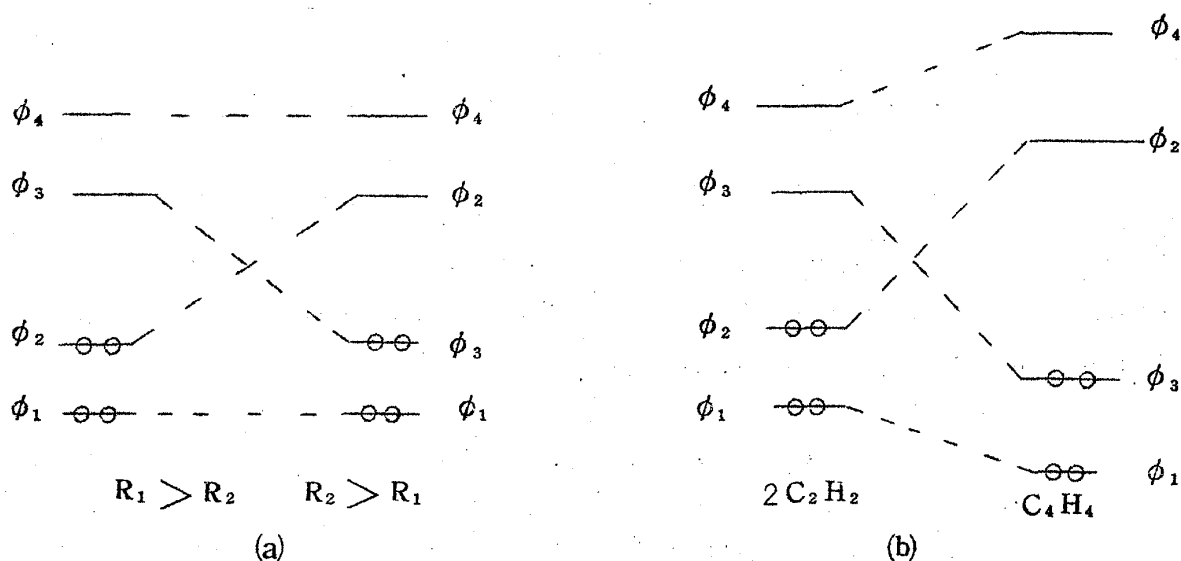


図 5

図 4 a の核配置での基底状態電子配置は  $(\phi_1)^2(\phi_2)^2$  である。この電子配置には 4 つの励起,  $1 \rightarrow 4$ ,  $2 \rightarrow 3$ ,  $1 \rightarrow 3$  および  $2 \rightarrow 4$  がある。したがって不安行列  $X_T$  は 4 行 4 列である。しかし励起  $1 \rightarrow 4$  と  $2 \rightarrow 3$  が  $--$  の対称性を持つのに対し, 励起  $1 \rightarrow 3$  と  $2 \rightarrow 4$  は  $-+$  の対称性である。したがってこの 2 群の励起間の干渉は起らず行列  $X_T$  は 2 つの 2 行 2 列の行列

$$X_{T1} = \begin{pmatrix} W_4 - W_1 - \langle 44 | 11 \rangle - \langle 41 | 41 \rangle, & -\langle 43 | 21 \rangle - \langle 42 | 31 \rangle \\ -\langle 43 | 21 \rangle - \langle 42 | 31 \rangle, & W_3 - W_2 - \langle 33 | 22 \rangle - \langle 32 | 32 \rangle \end{pmatrix} \begin{matrix} 1 \rightarrow 4 \\ 2 \rightarrow 3 \end{matrix} \quad (4.2)$$

$$X_{T2} = \begin{pmatrix} W_3 - W_1 - \langle 33 | 11 \rangle - \langle 31 | 31 \rangle, & -\langle 43 | 21 \rangle - \langle 41 | 32 \rangle \\ -\langle 43 | 21 \rangle - \langle 41 | 32 \rangle, & W_4 - W_2 - \langle 44 | 22 \rangle - \langle 42 | 42 \rangle \end{pmatrix} \begin{matrix} 1 \rightarrow 3 \\ 2 \rightarrow 4 \end{matrix} \quad (4.3)$$

に分離する。

$$W_f = \langle f | K | f \rangle + 2(\langle f f | 11 \rangle + \langle f f | 22 \rangle) - \langle f 1 | f 1 \rangle - \langle f 2 | f 2 \rangle$$

および(4.1)を使い, 簡単のために3中心以上のクーロン反撥積分を無視すると

$$\left. \begin{aligned} W_4 - W_1 &= -2K_{12} - 2K_{13} + r_{12}, \\ W_3 - W_2 &= -2K_{12} + 2K_{13} + r_{12}, \\ W_3 - W_1 &= -2K_{12} - 2K_{14} + r_{12}, \\ W_4 - W_2 &= -2K_{12} + 2K_{14} + r_{12}. \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

および

$$\left. \begin{aligned} \langle 44 | 11 \rangle + \langle 41 | 41 \rangle &= \langle 33 | 22 \rangle + \langle 32 | 32 \rangle = \frac{1}{2}(r_{11} + r_{14}) \\ \langle 33 | 11 \rangle + \langle 31 | 31 \rangle &= \langle 44 | 22 \rangle + \langle 42 | 42 \rangle = \frac{1}{2}(r_{11} + r_{13}) \\ \langle 43 | 21 \rangle + \langle 42 | 31 \rangle &= \frac{1}{2}(r_{11} - r_{14}) \\ \langle 43 | 21 \rangle + \langle 41 | 32 \rangle &= \frac{1}{2}(r_{11} - r_{13}) \end{aligned} \right\} \quad (4.5)$$

を得る。ここに

$$K_{fg} = \langle \chi_f | K | \chi_g \rangle,$$

$$r_{fg} = \langle \chi_f \chi_f | \chi_g \chi_g \rangle.$$

(4.4)式よりSCF理論の場合, HMO理論の場合とことなり軌道 $\phi_2$ ,  $\phi_3$ の交わりは正方形配置でおこらないことがわかる。正方形配置の場合 $K_{12} = K_{13}$ であるが $W_3 - W_2 = r_{12} > 0$ である。核配置図4cの場合 $K_{13} - K_{12} < 0$ となるので交わりはこの配置偏ったところでおこる。そして又SCF理論では電子配置 $(\phi_1)^2(\phi_2)^2$ の軌道エネルギー $W_f$ と配置 $(\phi_1)^2(\phi_3)^2$ の $W_f$ とはちがった値を持つ。したがって図5aは正確でない。エネルギー単位の反応路にそった動きは正しくは図6のようになっている。実線は電子配置 $(\phi_1)^2(\phi_2)^2$ , 点線は $(\phi_1)^2(\phi_3)^2$ に対するものである。

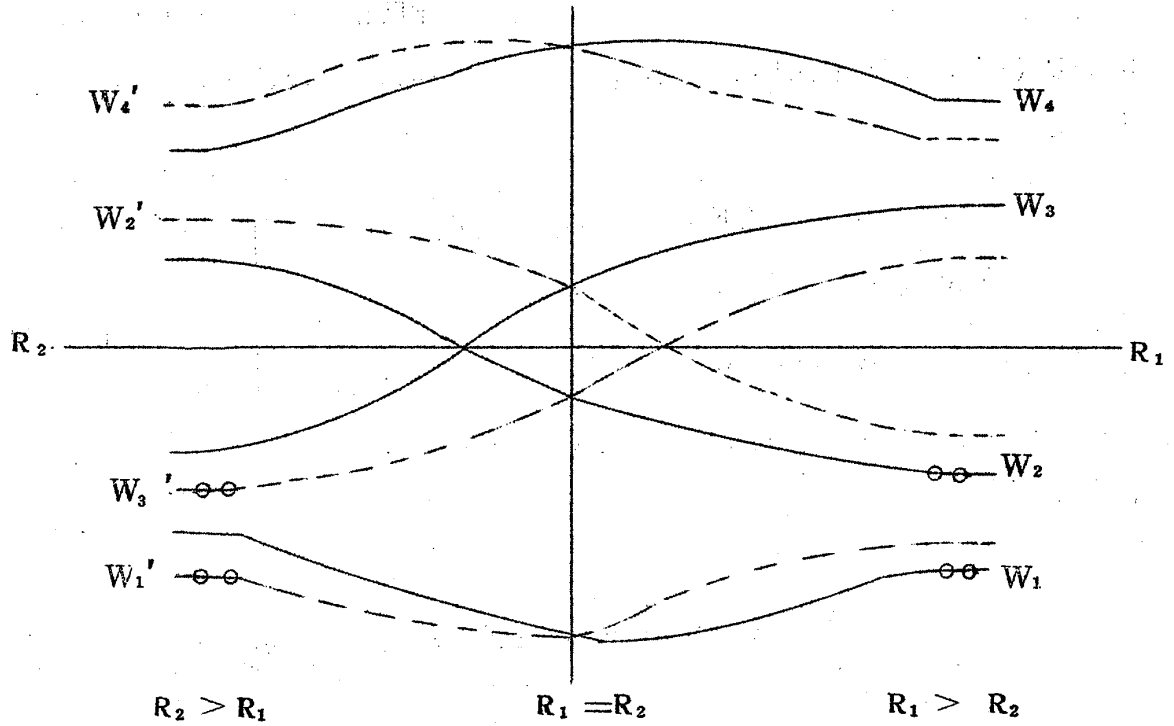


図 6

(4.2) ~ (4.5) 式より不安定性行列は近似的に次のようになる。

$$X_{T1} = \begin{bmatrix} -2K_{12} - 2K_{13} + r_{12} - \frac{1}{2}(r_{11} + r_{14}), & -\frac{1}{2}(r_{11} - r_{14}) \\ -\frac{1}{2}(r_{11} - r_{14}), & -2K_{12} + 2K_{13} + r_{12} - \frac{1}{2}(r_{11} + r_{14}) \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

$$X_{T2} = \begin{bmatrix} -2K_{12} - 2K_{14} + r_{12} - \frac{1}{2}(r_{11} + r_{13}), & -\frac{1}{2}(r_{11} - r_{13}) \\ -\frac{1}{2}(r_{11} - r_{13}), & -2K_{12} + 2K_{14} + r_{12} - \frac{1}{2}(r_{11} + r_{13}) \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

行列(4.6)あるいは(4.7)の個有値の1つが負になるためにはそれぞれの行列式が負であれば良い。したがって不安定性条件は次式で与えられる。  
(4.6)より

$$\left\{ -2K_{12} - 2K_{13} + r_{12} - \frac{1}{2}(r_{11} + r_{14}) \right\} \left\{ -2K_{12} + 2K_{13} + r_{12} - \frac{1}{2}(r_{11} + r_{14}) \right\} - \frac{1}{4}(r_{11} - r_{14})^2$$

$$= (-2K_{12} + r_{12} - r_{14}) (-2K_{12} + r_{12} - r_{11}) - 4K_{13}^2 \leq 0 \quad (4.8)$$

同様に(4.7)より

$$(-2K_{12} + r_{12} - r_{13}) (-2K_{12} + r_{12} - r_{11}) - 4K_{14}^2 \leq 0 \quad (4.9)$$

(4.8)(4.9)式から不安定性のおこる境界を $R_1$ ,  $R_2$  に対しえがいたのが図7である。 $R_1$ ,  $R_2$  が小さい時には3中心4中心のクーロン反撥積分を無視するのは良い近似でないが $X_{T1}$  に対しては正方形配置が不安定なことが厳密に証明出来るので、実線で現わした $X_{T1}$  の不安定境界は原点付近でも定性的に正しい。しかし点線で現わした $X_{T2}$  の不安定境界が原点を通るかどうかが今のところはっきりしないので原点付近の振舞は書いていない。図7で領域Ⅰは電子配置 $(\phi_1)^2(\phi_2)^2$  が安定で基底状態になる領域であり、Ⅱは $(\phi_1)^2(\phi_3)^2$  が安定で基底状態になる領域、そしてⅢが両配置とも不安定な領域である。図7から交換反応においては反応の遷移状態は不安定領域の内にあると共に、この不安定領域が解離反応の不安定領域とつながっていることがわかる。

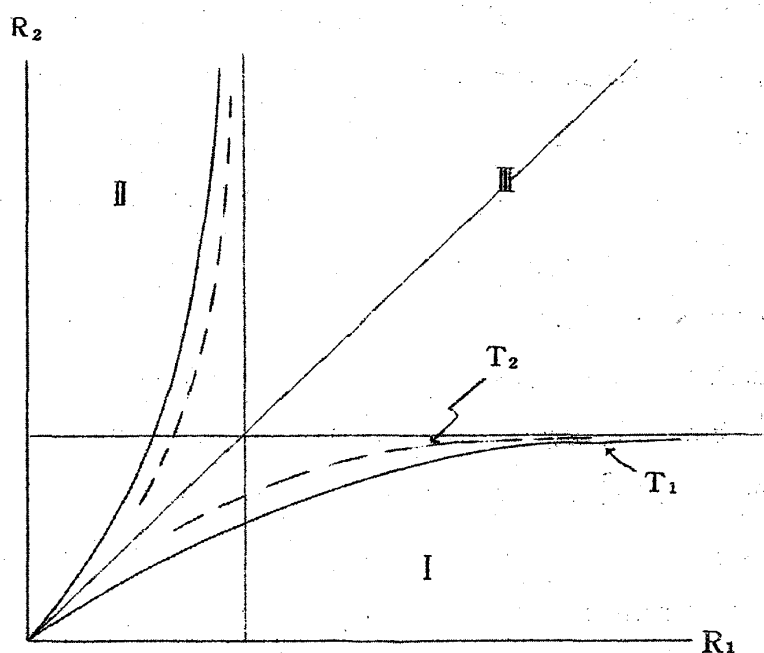


図 7

次に図8に示した2分子のエチレンが面と面で付加してシクロブタンを作る付加反応を考える。この場合エチレンの $\pi$ 電子のみを考える近似では上記の交換反応の場合と同様の取扱いが出来る。この場合エネルギー準位はWoodwardとHoffmann<sup>7)</sup>によって論じられたように分子の接近と共に図5bのように変化する。エチレン間の距離 $R$ が大きいときには軌道エネルギーの順序は $W_4 > W_3 > W_2 > W_1$ であるが、 $R$ が小さくなると軌道 $\phi_3$ では $\sigma$ 型の結合によりエネルギーが下るが、 $\phi_2$ では $\sigma$ 型の反結合によりエネルギーが上昇し、ある距離で $\phi_2$ と $\phi_3$ の交わりが起る。したがってこの場合も三重項不安定性が生起する。

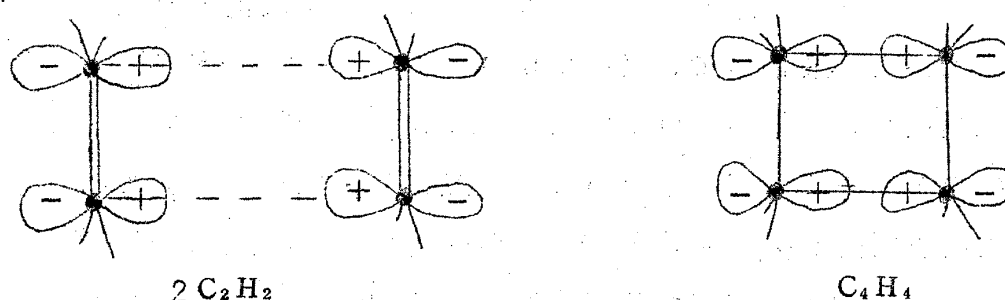


図 8

以上論じて来た例はいずれも空軌道と充満軌道のエネルギー差が漸近的に0になるか、あるいは交わって0になるという場合であった。このような反応には必ず三重項不安定性が生ずるのである。他方こうした空準位と充満準位の交わりが生じない反応では不安定性が出現するかどうかは一般的には決定出来なくて、個々の場合に数値的に不安定条件を検討しなければならない。

WoodwardとHoffmann<sup>8)</sup>はいくつかの反応路のある場合最高充満準位および最低空準位の軌道関数の対称性が保存されるような反応路が実現されることを示したが、Longuet-HigginsとAbrahamson<sup>9)</sup>はこの規則が空準位と充満準位が変わらない反応路と交わる反応路の内前者が実現されるということと同等であることを示した。このWoodward-Hoffmann-Longuet-Higgins-Abrahamson (W-H-L-A)の規則と今議論している不安定性の出現の問題とをかみ合せて考えると、不安定性の出現のしやすさと反応の起りやすさとの間に密接な関係—多分逆相関—が存在するのではないかと思わ

れる。

# § 5. 不安定領域において出現するSCF方程式の新しい解。

SCF方程式の通常解が不安定になったとき、それを真の基底状態の近似として使うのは明らかに不適当である。しかし不安定性の困難は独立電子近似の枠内で解決することが出来る。軌道函数に対して課せられているスピン及び空間対称性の制限を取除くと、不安定領域においてSCF方程式に新たな安定な解が出現する。

不安定領域においては、通常解の軌道函数に(2.2)の形の変形を加えるとエネルギーが低下する。したがって新たな安定な解の形は通常解の充满軌道に空軌道を混ぜたような形の軌道函数を持つにちがいない。そして不安定性が三重項型の時には変形のパラメーター $f_{\mu\alpha}$ はスピンの依存するから、新たな軌道函数はスピンの向きによってことなる形を持つはずである。

水素分子の場合混ざって来る空軌道は $\phi_2$ しかないから新たな解の軌道函数の形は充满軌道に対し

$$\phi_1^{\pm} = \cos \frac{\lambda^{\pm}}{2} \phi_1 + \sin \frac{\lambda^{\pm}}{2} \phi_2 \quad (5.1)$$

のようにおくことが出来る。ここで $\pm$ はスピンの上向きと下向きを意味する。又時間反転不変な不安定性の場合実数の軌道函数の混合パラメーターは実数に取らねばならない。(5.1)の形の解に対するSCFエネルギーは

$$E_H = \langle \phi_1^+ | K | \phi_1^+ \rangle + \langle \phi_1^- | K | \phi_1^- \rangle + \langle \phi_1^+ \phi_1^+ | \phi_1^- \phi_1^- \rangle$$

となる。(5.2)に(5.1)を代入すると (5.2)

$$E_H = \epsilon + a (\cos \lambda^+ + \cos \lambda^-) + b \cos \lambda^+ \cos \lambda^- + c \sin \lambda^+ \sin \lambda^- \quad (5.3)$$

を得る。ここに

$$\epsilon = 2K_{11} + \frac{1}{2} (r_{11} + r_{12}), \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$$



$$\left. \begin{aligned} a &= K_{12} + \langle \chi_1 \chi_1 | \chi_1 \chi_2 \rangle, \\ b &= \langle \chi_1 \chi_2 | \chi_1 \chi_2 \rangle, \\ c &= \frac{1}{2}(r_{11} - r_{12}). \end{aligned} \right\} \quad (5.4)$$

(5.3) を  $\lambda^{\pm}$  について変分すると,  $\lambda^{\pm}$  をきめる方程式

$$\left. \begin{aligned} a \sin \lambda^+ + b \sin \lambda^+ \cos \lambda^- - c \cos \lambda^+ \sin \lambda^- &= 0 \\ a \sin \lambda^- + b \sin \lambda^- \cos \lambda^+ - c \cos \lambda^- \sin \lambda^+ &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.5)$$

を得る。(5.5) を変形すると

$$\left\{ \begin{aligned} a \cos \frac{1}{2}(\lambda^+ - \lambda^-) + (b - c) \cos \frac{1}{2}(\lambda^+ + \lambda^-) \sin \frac{1}{2}(\lambda^+ + \lambda^-) &= 0, \\ a \cos \frac{1}{2}(\lambda^+ + \lambda^-) + (b + c) \cos \frac{1}{2}(\lambda^+ - \lambda^-) \sin \frac{1}{2}(\lambda^+ - \lambda^-) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.6)$$

方程式 (5.6) は次の諸解を与える。

$$(i) \quad \sin \frac{1}{2}(\lambda^+ - \lambda^-) = 0, \quad \sin \frac{1}{2}(\lambda^+ + \lambda^-) = 0 \quad (5.7)$$

(5.7) より

$$a) \quad \lambda^+ = \lambda^- = 0 \quad (5.8)$$

解 (5.8) は軌道函数

$$\phi_1^{\pm} = \phi_1 \quad (5.9)$$

を与える。これは通常の解に他ならない。

$$b) \quad \lambda^+ = \lambda^- = \pi \quad (5.10)$$

(5.10) は軌道函数

$$\phi_1^{\pm} = \phi_2 \quad (5.11)$$

を与える。これは通常の2電子励起状態  $(\phi_2)^2$  に他ならない。

$$(ii) \quad \cos \frac{1}{2}(\lambda^+ - \lambda^-) = 0, \quad \cos \frac{1}{2}(\lambda^+ + \lambda^-) = 0 \quad (5.12)$$

この場合も2つの解がある。

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } \lambda^+ = 0, \lambda^- = \pi \\ \phi_1^+ = \phi_1, \phi_1^- = \phi_2 \end{array} \right\} \quad (5.13)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{b) } \lambda^+ = \pi, \lambda^- = 0, \\ \phi_1^+ = \phi_2, \phi_1^- = \phi_1 \end{array} \right\} \quad (5.14)$$

解(ii) a)とb)は1電子励起配置  $(\phi_1)_+(\phi_2)_-$  および  $(\phi_1)_-(\phi_2)_+$  に他ならない。

$$\begin{aligned} \text{(iii)} \quad \sin \frac{1}{2}(\lambda^+ - \lambda^-) &= 0, \\ a \cos \frac{1}{2}(\lambda^+ - \lambda^-) + (b - c) \cos \frac{1}{2}(\lambda^+ + \lambda^-) &= 0. \end{aligned} \quad (5.15)$$

(5.15)より

$$\left. \begin{array}{l} \lambda^+ = \lambda^- = \lambda, \\ \cos \lambda = \frac{a}{c - b}. \end{array} \right\} \quad (5.16)$$

を得る。この解が存在するためには不等式

$$-1 \leq \frac{a}{c - b} \leq 1 \quad (5.17)$$

が満たされていなければならない。(5.17)はあるRより大きい距離において満たされる。(5.16)は2つの異なる解を与える。

$$\text{a) } \phi_1^\pm = \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{a}{c - b} \right) \right]^{1/2} \phi_1 + \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{a}{c - b} \right) \right]^{1/2} \phi_2 \quad (5.18)$$

$$\text{b) } \phi_1^\pm = \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{a}{c - b} \right) \right]^{1/2} \phi_1 - \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{a}{c - b} \right) \right]^{1/2} \phi_2 \quad (5.19)$$

解 (5.18), (5.19) は同一の軌道に 2 つの電子が入り非磁性的である。しかし系の空間対称性はこわしており, 図 9 に示すように不均一な電子分布を与える。すなわちこの解は荷電密度波 (CDW) 型である。R → ∞ の極限で (5.18) (5.19) はそれぞれ

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \phi_1^{\pm} &\rightarrow \chi_1 \\ \text{b)} \quad \phi_1^{\pm} &\rightarrow \chi_2 \end{aligned}$$

となる。つまりこの解は R → ∞ で水素原子のイオン状態に収斂する。

$$\left. \begin{aligned} \text{(v)} \quad \sin \frac{1}{2} (\lambda^+ + \lambda^-) &= 0 \\ a \cos \frac{1}{2} (\lambda^+ + \lambda^-) + (b+c) \cos \frac{1}{2} (\lambda^+ - \lambda^-) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.20)$$

(5.20) より

$$\left. \begin{aligned} \lambda^+ &= -\lambda^- = \lambda, \\ \cos \lambda &= -\frac{a}{c+b}. \end{aligned} \right\} \quad (5.21)$$

(5.21) が解として存在するためには不等式

$$-1 \leq -\frac{a}{c+b} \leq 1 \quad (5.22)$$

が満たされねばならない。(5.4) をつかうと (5.22) より不安定条件 (3.4) を得る。したがってこの解は通常解の不安定性に伴って現われる解である。(5.21) より 2 つの解が得られる。

$$\text{a)} \quad \phi_1^{\pm} = \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{a}{c+b} \right) \right]^{1/2} \phi_1 \pm \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{a}{c+b} \right) \right]^{1/2} \phi_2, \quad (5.23)$$

$$\text{b)} \quad \phi_1^{\pm} = \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{a}{c+b} \right) \right]^{1/2} \phi_1 \mp \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{a}{c+b} \right) \right]^{1/2} \phi_2. \quad (5.24)$$

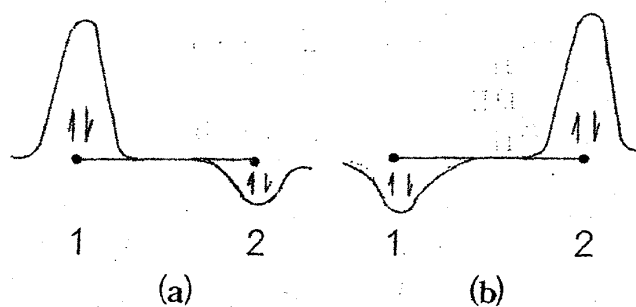


図 9

これらの解で上向き，下向きスピンの電子は異なる空間軌道に入り，その軌道は系の空間対称性をこわしている。したがってこれはスピン密度波型である，図10。  $R \rightarrow \infty$  の極限で (5.23) (5.24) はそれぞれ

$$a) \quad \phi_1^+ \rightarrow \chi_1, \quad \phi_1^- \rightarrow \chi_2$$

$$b) \quad \phi_1^+ \rightarrow \chi_2, \quad \phi_1^- \rightarrow \chi_1$$

つまり2つの水素原子に収斂する。

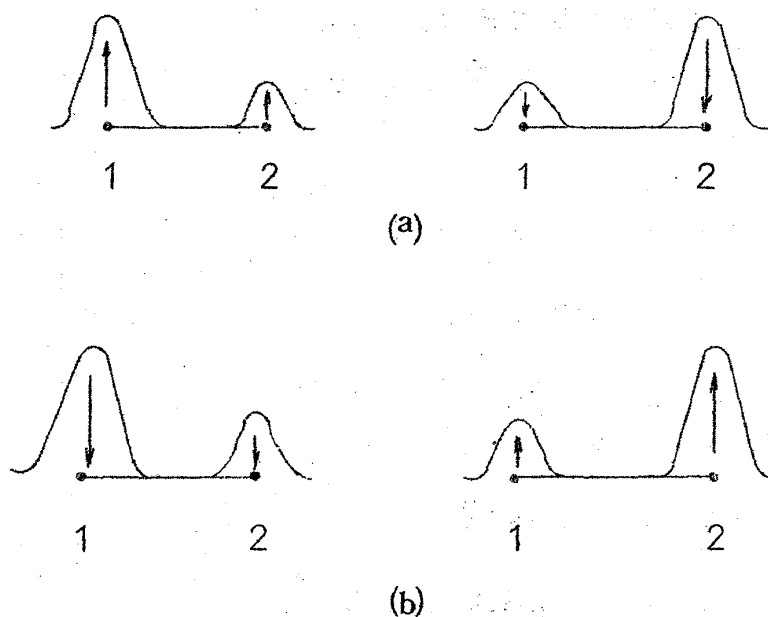


図 10

これらの解のエネルギーは (5.3) より次のように与えられる。

$$\left. \begin{array}{ll} \text{i)} & \text{a)} \quad E_H^0 = \epsilon + 2a + b \\ & \text{b)} \quad E_H^{DE} = \epsilon - 2a + b \\ \text{ii)} & \text{a)} \quad \text{b)} \quad E_H^{SE} = \epsilon - b \\ \text{iii)} & \text{a)} \quad \text{b)} \quad E_H^{CDW} = \epsilon + \frac{a^2}{c-b} + c \\ \text{iv)} & \text{a)} \quad \text{b)} \quad E_H^{SDW} = \epsilon - \frac{a^2}{c+b} - c \end{array} \right\} \quad (5.25)$$

C I を行った厳密な基底状態および2電子励起状態のエネルギーは

$$E = \epsilon + b \mp [4a^2 + c^2]^{1/2} \quad (5.26)$$

で与えられ、又1電子励起状態の1重および3重項状態のエネルギーは

$$E = \epsilon - b \pm c \quad (5.27)$$

で与えられる。

これらの解の相互関係および厳密な状態との関係はパラメーター  $b$  を無視すると非常に良くわかる。 $b$  は  $R$  の大きい所では非常に小さくなる。 $b$  を無視すると(5.25)~(5.27)は単一のパラメーター  $q$  をつかって、それぞれ次のようにかける

$$\left. \begin{array}{ll} \text{i)} & \text{a)} \quad e^0 = \frac{1}{2} - q \\ & \text{b)} \quad e^{DE} = \frac{1}{2} + q \\ \text{ii)} & \text{a)} \quad \text{b)} \quad e^{SE} = \frac{1}{2} \\ \text{iii)} & \text{a)} \quad \text{b)} \quad e^{CDW} = 1 + \frac{1}{2} q^2 \\ \text{iv)} & \text{a)} \quad \text{b)} \quad e^{SDW} = -\frac{1}{2} q^2 \end{array} \right\} \quad (5.28)$$

$$e = \frac{1}{2} \mp \sqrt{\frac{1}{4} + q^2} \quad (5.29)$$

$$e = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \quad (5.30)$$

ここに

$$\left. \begin{aligned} q &= -a/c = -2(K_{11} + \langle \chi_1 \chi_1 | \chi_1 \chi_2 \rangle) / (r_{11} - r_{12}) \\ e &= (E - \epsilon + c) / 2c = (E - 2K_{11} - r_{12}) / (r_{11} - r_{12}) \end{aligned} \right\} (5.31)$$

パラメータ  $q$  は  $R = \infty$  で  $q = 0$ ,  $R = 0$  で  $q = \infty$  となる  $R$  の単調関数である。図 11 に非制限 SCF 方程式の解 (実線) と厳密な状態 (点線) のエネルギーの  $q$  依存性を示す。図 11 からわかるように  $q < 1$  の領域で通常 SCF 基底状態  $(\phi_1)^2$  と 2 電子励起状態  $(\phi_2)^2$  は正しい振舞からはなれるのに対し, SDW 解と CDW 解が正しい振舞を示す近似になっている。又 1 電子励起配置  $(\phi_1)(\phi_2)$  のエネルギーは正しい 1 重項, 三重項励起状態のエネルギーの平均値を与えている。図 11 に点線で SDW 解のエネルギーの  $R$  依存性を示してある。こうして通常 SCF 解が正しい振舞から離れてしまう領域で非制限 SCF 方程式は正しい振舞を示す新しい解を, 基底, 励起状態の双方に対して与えることがわかる。

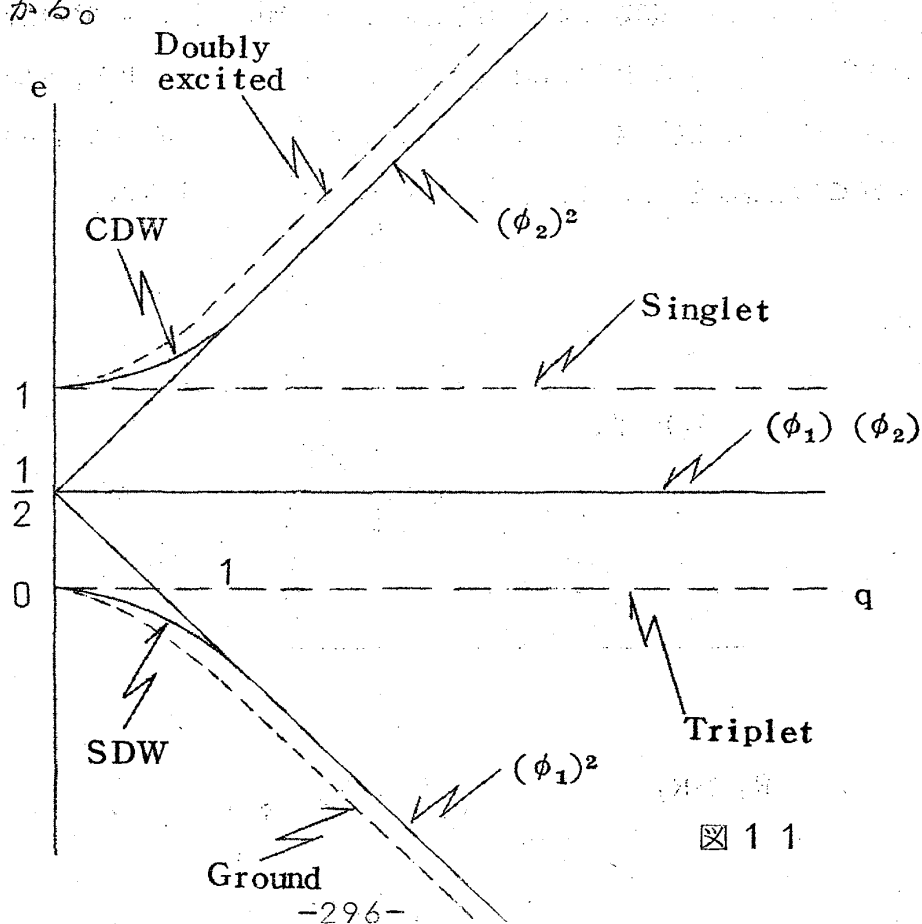


図 11

交換反応の場合，不安定性 T 1 は  $1 \rightarrow 4$ ， $2 \rightarrow 3$  の励起，T 2 は  $1 \rightarrow 3$ ， $2 \rightarrow 4$  の励起により生ずるので，このそれぞれの不安定性に対して現われる新しい解の形は

T1 不安定性に対し

$$\left. \begin{aligned} \phi_1^{\pm} &= \cos \frac{\lambda_1^{\pm}}{2} \phi_1 + \sin \frac{\lambda_1^{\pm}}{2} \phi_4 \\ \phi_2^{\pm} &= \cos \frac{\lambda_2^{\pm}}{2} \phi_2 + \sin \frac{\lambda_2^{\pm}}{2} \phi_3 \end{aligned} \right\} \quad (5.32)$$

T2 に対し

$$\left. \begin{aligned} \phi_1^{\pm} &= \cos \frac{\lambda_1'^{\pm}}{2} \phi_1 + \sin \frac{\lambda_1'^{\pm}}{2} \phi_3 \\ \phi_2^{\pm} &= \cos \frac{\lambda_2'^{\pm}}{2} \phi_2 + \sin \frac{\lambda_2'^{\pm}}{2} \phi_4 \end{aligned} \right\} \quad (5.33)$$

の形で与えられることが予想される。実際不安定領域でこの形の新しい解が出現することが示されるが解析が複雑なのでここでは省略する。ただ (5.32) の形の解が不安定領域での基底状態となり領域 I，II での解を図 12 で示すようにつないでいることを注意しておく。2つの SCF 状態のエネルギーが交差する時，真の基底状態は図 12 の点線のように振舞うが，非制限 SCF 方程式の解がこの振舞を正しく近似していることに注目されたい。

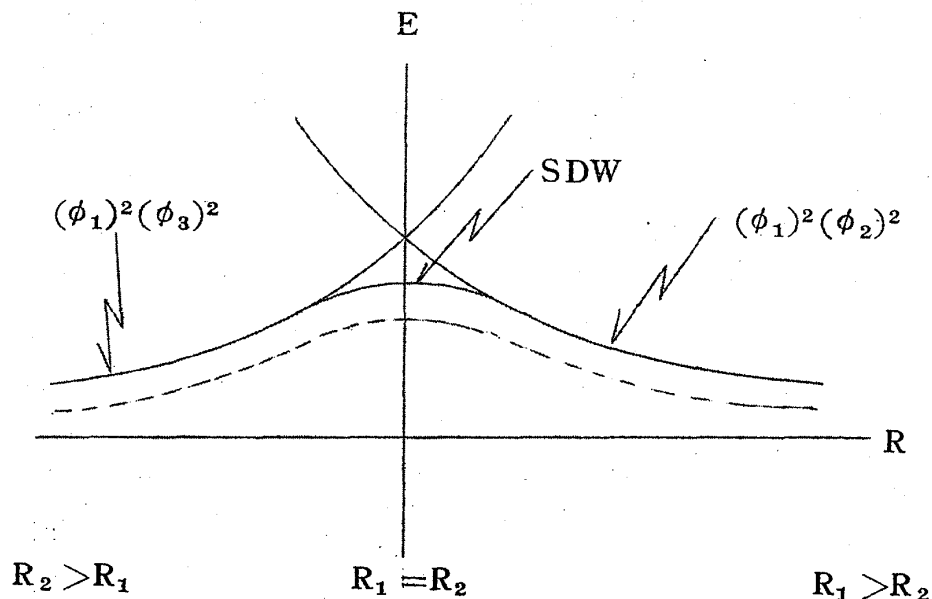


図 12

参 考 文 献

- 1) 米沢・永田・加藤・今村・諸熊, 量子化学入門(上)  
化学同人(1969)
- 2) 長倉・福井・吉田, 有機量子化学(化学増刊26)  
化学同人(1966)
- 3) N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. (London) 62(1949)416
- 4) J. C. Slater, Phys. Rev. 82(1951)538
- 5) D. J. Thouless, Nuclear Phys. 21(1960)225  
N. Fukuda, T. Ogawa and T. Soda, Prog. Theor. Phys. Suppl.  
Extra Number (1965)492  
H. Fukutome, Prog. Theor. Phys. 40(1968)998
- 6) J. Cizek and J. Paldus, J. Chem. Phys. 47(1967)3976
- 7) R. Hoffmann and R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 87(1965)  
2046
- 8) R. B. Woodward and R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 87(1965)  
395
- 9) H. C. Longuet-Higgins and E. W. Abrahamson, J. Am. Chem. Soc.  
87(1965)2045